PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-292713

(43) Date of publication of application: 15.10,2003

(51)Int.CI.

CO8L 33/02 B32B 27/16 B32B 27/30 CO8J 3/24 CO8J 7/04 CO8K 5/05 CO8K 5/56

(21)Application number: 2002-098564

(71)Applicant: RENGO CO LTD

(22)Date of filing:

01.04.2002

(72)Inventor: HORI MICHIKO

HASHIMOTO OSAMU SAKATA SUSUMU **FUJITA MASAO**

(54) GAS-BARRIER RESIN COMPOSITION AND GAS-BARRIER FILM FORMED THEREFROM (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare in high productivity a gas-barrier film retaining its gasbarrier property even under high humidity and scarcely getting discolored. SOLUTION: A gas-barrier resin composition for the gas-barrier film is obtained by reaction of a polycarboxylic acid-based polymer with (1) an organometallic compound crosslinkable with the carboxy groups of the polymer and (2) a bivalent or higher-valent metal ions to form crosslink sites in the polymer by the reaction of the organometallic compound and the metal ions, respectively, wherein the weight ratio of the polymer to the organometallic compound is (99.9:0.1) to (50:50).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-292713 (P2003-292713A)

(43)公開日 平成15年10月15日(2003.10.15)

C 0 8 L 33/02 C 0 8 L 33/02 41 B 3 2 B 27/16 1 0 1 B 3 2 B 27/16 1 0 1 41 27/30 27/30 A 41 C 0 8 J 3/24 CER C 0 8 J 3/24 CER Z 4 7/04 CEZ 7/04 CEZ P							
B32B 27/16 101 B32B 27/16 101 41 27/30 A 41 C08 J 3/24 CER C08 J 3/24 CER 7/04 CEZ 審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) が (21)出願番号 特顧2002-98564(P2002-98564) (71)出願人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	1.7	徽別記号	FΙ	• •			~~7.3~}*(参考)
27/30 A 4 1 C 0 8 J 3/24 C E R C 0 8 J 3/24 C E R Z 4 7/04 C E Z 7/04 C E Z 7/04 C E Z 7/04 C E Z P 審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁) よ (21) 出願番号 特顧2002 - 98564(P2002 - 98564) (71) 出願人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目 1 番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目 1 番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目 1 番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	L 33/02		C 0 8 1	L 33/02			4F006
C 0 8 J 3/24 CER 7/04 CE Z P 審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) 引 (21) 出願番号 特顧2002 – 98564(P2002 – 98564) (71) 出願人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	B 27/16	101	B 3 2 1	B 27/16		101	4F070
7/04 CEZP 審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) 」 (21)出顧番号 特顧2002-98564(P2002-98564) (71)出顧人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	27/30			27/30		Α	4 F 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 7 頁) よ (21)出願番号 特顧2002-98564(P2002-98564) (71)出願人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	J 3/24	CER	C08	J 3/24		CERZ	4 J 0 0 2
(21) 出願番号 特顧2002-98564(P2002-98564) (71) 出願人 000115980 レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大開4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	7/04	CEZ		7/04		CEZP	
レンゴー株式会社 大阪府大阪市福島区大関4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大関4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大関4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206		審査請求	未請求	請求項の数1	1 OL	(全 7 頁)	最終頁に続く
(22)出顧日 平成14年4月1日(2002.4.1) 大阪府大阪市福島区大開4丁目 (72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	番号符	·顧2002-98564(P2002-98564)	(71)出	顧人 0001	15980	10	
(72)発明者 堀 美智子 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206				レン	ゴー株式	会社	
大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206	日 平	成14年4月1日(2002.4.1)		大阪	存大阪市	福島区大開4	丁目1番186号
ゴー株式会社中央研究所内 (72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206			(72)発	明者堀	美智子		
(72)発明者 橋本 修 大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206				大阪	市福島区	大開4丁目1	番186号 レン
大阪市福島区大開4丁目1番18 ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206				ゴー	朱式会社	中央研究所内	
ゴー株式会社中央研究所内 (74)代理人 100074206			(72)発	明者 橋本	修		
(74)代理人 100074206				大阪	市福島区	大開4丁目1	番186号 レン
				ゴー	朱式会社	中央研究所内	
弁理士 鎌田 文二 (外2名			(74)代	理人 1000	74206		
				弁理	土 鎌田	文二(外	·2名)
1							最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性樹脂組成物及びこれから成形されるガスバリア性フィルム

(57)【要約】

(

【課題】 高湿度下でもガスバリア性を保持し、生産性の優れた着色の生じにくいガスバリア性フィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリカルボン酸系ポリマーと、(1)カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物、及び(2)2価以上の金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記有機金属化合物との反応による架橋部位及び上記2価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、上記のポリカルボン酸系ポリマーと有機金属化合物との重量比を99.9/0.1~50/50とする。

1

【特許請求の範囲】

(

【請求項1】 ポリカルボン酸系ポリマーと、(1)カ ルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物、及び (2)2価以上の金属イオンとを反応させることによっ て、上記ポリカルボン酸系ポリマーに、上記有機金属化 合物による架橋部位及び上記2価以上の金属イオンによ る架橋部位を形成させ、上記のポリカルボン酸系ポリマ ーと有機金属化合物との重量比を99.9/0.1~5 0/50としたガスバリア性樹脂組成物。

【請求項2】 上記有機金属化合物が、有機チタン化合 10 物、有機ジルコニウム化合物、有機アルミニウム化合 物、有機ケイ素化合物から選ばれた少なくとも1種の化 合物である請求項1に記載のガスバリア性樹脂組成物。 【請求項3】 上記2価以上の金属イオンが、マグネシ ウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオンから選 ばれた少なくとも1種のイオンである請求項1又は2に 記載のガスパリア性樹脂組成物。

【請求項4】 上記ポリカルボン酸系ポリマーが、ポリ アクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸又はポ リメタクリル酸の部分中和物から選ばれた少なくとも 1 種である請求項1又は2に記載のガスバリア性樹脂組成

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載のガス バリア性樹脂組成物から成形されるガスバリア性フィル

【請求項6】 請求項1乃至4のいずれかに記載のガス バリア性樹脂組成物を基材の少なくとも片面に塗工した ガスバリア性フィルム。

【請求項7】 上記基材が、ポリエステル系樹脂、ポリ アミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれた少な 30 ガスバリア性は、必ずしも十分とはいい難い場合があ くとも1種である請求項6に記載のガスバリア性フィル

【請求項8】 上記基材が、セルロース材料からなる請 求項6に記載のガスバリア性フィルム。

【請求項9】 請求項5乃至8のいずれかに記載のガス パリア性フィルムを積層したガスバリア性積層体。

【請求項10】 ポリカルボン酸系ポリマーにカルボキ シル基と架橋反応し得る有機金属化合物を反応させ、次 いで、2 価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液を反応 させるガスバリア性樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】 ポリカルボン酸系ポリマーにカルボキ シル基と架橋反応し得る有機金属化合物を反応させると 共に、膜状に成形し、次いで、2価以上の金属イオンの アルカリ性水溶液を反応させるガスバリア性フィルムの 製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、ガスバリア性の 樹脂組成物及びこれを用いたガスバリア性フィルムに関 する。

[0002]

【従来の技術】食品や薬品の包装分野において、内容物 の品質劣化を防ぐ目的で、酸素ガスバリア性等のガスバ リア性に優れている包装材料が使用されている。このよ うなガスパリア性フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデ ンを積層したフィルム、ポリビニルアルコール系樹脂を 用いたフィルム等が知られている。特に、上記ポリ塩化 ビニリデンを積層したフィルムは、食品包装用として幅 広く使用されている。

2

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ポ リ塩化ビニリデンを積層したフィルムは、近年のダイオ キシンをはじめとする環境問題から、使用が控えられる 傾向にある。

【0004】また、上記ポリビニルアルコール系樹脂を 用いたフィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂が水酸 基を含有するため、髙湿度下でのガスバリア性が低下す る問題点を有する。これに対し、例えば特開平10-2 37180号公報には、ポリアルコール系樹脂とポリア 20 クリル酸又はポリメタクリル酸の部分中和物とをエステ ル架橋及びイオン架橋した樹脂をコートしたフィルムが 開示されている。とのフィルムは、高湿度下でのガスバ リア性が向上するものの、エステル化反応を行うために 高温・長時間の反応が必要となり、また、生産性が問題 となる。さらに、得られるコート層が着色するという間 題点を有する。

【0005】また、特開2001-310425号公報 には、ポリアクリル酸と架橋剤成分とからなるガスバリ ア性フィルムが開示されているが、得られるフィルムの

【0006】そこで、この発明は、高湿度下でもガスバ リア性を保持し、生産性の優れた着色の生じにくいガス バリア性フィルムを提供することを目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】この発明は、ポリカルボ ン酸系ポリマーと、(1)カルボキシル基と架橋反応し 得る有機金属化合物、及び(2)2価以上の金属イオン とを反応させることによって、上記ポリカルボン酸系ポ 40 リマーに、上記有機金属化合物による架橋部位及び上記 2 価以上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、上記 のポリカルボン酸系ポリマーと有機金属化合物との重量 比を99.9/0.1~50/50とすることにより、 上記の課題を解決したのである。

【0008】カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属 化合物をポリカルボン酸系ポリマーと反応させて架橋部 位を形成するので、得られる樹脂組成物の耐熱水性を向 上させることができる。また、2価以上の金属イオンに よってポリカルボン酸系ポリマーに架橋部位を設けるの 50 で、得られる樹脂組成物の耐熱水性をより向上させると

とができると共に、高湿度下でのガスバリア性を向上さ せることができる。

【0009】さらに、カルボキシル基と架橋反応し得る 有機金属化合物の使用量を所定範囲とするので、最終的 に得られる樹脂組成物の外観を損なうことなく高湿度下 でのガスバリア性を髙めることができる。さらにまた、 カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物を用い ることで反応条件をエステル化反応に比べて温和な条件 で行うことができ、生産性を向上させることができる。 また、カルボキシル基と架橋反応し得る有機金属化合物 10 と2価以上の金属イオンによって架橋させるので、生産 性の向上と共に、耐熱水性とガスバリア性をさらに向上 させることができる。

[0010]

(

【発明の実施の形態】以下において、この発明について 詳細に説明する。この発明にかかるガスバリア性樹脂組 成物は、ポリカルボン酸系ポリマーと、(1)カルボキ シル基と架橋反応し得る有機金属化合物(以下、「特定 有機金属化合物」と称する。)、及び(2)2価以上の ボン酸系ポリマーに、上記特定有機金属化合物による架 橋部位及び上記2価以上の金属イオンによる架橋部位を 形成させた組成物である。

【0011】上記ポリカルボン酸系ポリマーとしては、 ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、 ポリイタコン酸、アクリル酸-メタクリル酸コポリマー 等のカルボキシル基を有するモノマーの単独重合体又は 共重合体をいう。また、上記のポリアクリル酸、ポリメ タクリル酸、アクリル酸~メタクリル酸コポリマー等の 合体の部分中和物等があげられる。との中でも、ボリア クリル酸、ポリメタクリル酸及びそれらの部分中和物が 好適である。

【0012】上記のカルボキシル基を有するモノマーの 単独重合体又は共重合体を部分中和するためのアルカリ 性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、 水酸化リチウム等の水酸化金属塩、アンモニア等があげ られる。上記の部分中和物は、ポリカルボン酸系ポリマ 一水溶液へ上記水酸化金属塩を添加し、反応させること により得られる。

【0013】上記部分中和物の中和度は、特に限定され ないが、カルボキシル基に対するモル比で2~30%が 好ましく、5~20%がより好ましい。2%より少ない と、上記特定有機金属化合物との反応性が低下し、生産 性が低下する傾向がある。一方、30%より多いと、上 記特定有機金属化合物との反応点自体が少なくなり、最 終的な樹脂組成物のガスバリア性が低下する傾向があ

【0014】上記ポリカルボン酸系ポリマーの重量平均

00が好ましく、20,000~400,000がより 好ましい。2000より小さいと、最終的に得られる樹 脂組成物のガスバリア性が悪くなる傾向がある。一方、 500,000より大きいと、水溶液とした場合の粘度 が高くなりすぎるため好ましくない。

【0015】上記の特定有機金属化合物とは、上記カル ボン酸系ポリマーに架橋部位を形成させることのできる 有機金属化合物をいう。とのような特定有機金属化合物 としては、下記一般式(1)で表されるような金属アル コキシド、金属キレート、及びこれらの部分加水分解物 等であれば、特に限定されない。

 $[0016]R_{M}^{1}(OR^{2})$ 上記式(1)中において、Mはチタン、ジルコニウム、 アルミニウム、ケイ素からなる群から選択される金属元 素である。また、mはO又は正の整数、nは1以上の整 数を表し、m+nは金属元素Mの原子価と一致する。さ らに、R1は水素原子、酸素原子、水酸基、アルキル 基、アリール基、不飽和脂肪族残基、アミノ基、アルキ ルアミノ基等を表し、mが2以上の場合、それぞれのR 金属イオンとを反応させることによって、上記ポリカル 20 1は、同一であってもよく、異なっていてもよい。さら にまた、R¹は水素原子、アルキル基、アシル基、カル ボキシアシル基、アリール基、不飽和脂肪族残基等を表 し、nが2以上の場合、それぞれのR¹は、同一であっ てもよく、異なっていてもよい。

【0017】上記の特定有機金属化合物を用いることに より、炭酸ジルコニウムアンモニウム等の無機金属錯体 等に比べて、より良好なガスバリア性樹脂組成物を得る ことができる。これは、上記無機金属錯体は、水溶液中 ではたやすく分解するため、添加直後にポリカルボン酸 カルボキシル基を有するモノマーの単独重合体又は共重 30 系ポリマーのゲル化がおこり、得られるガスバリア性樹 脂組成物の成形が困難となる場合があるのに対し、上記 特定有機金属化合物は、水溶液中での安定性が上記無機 金属錯体より高いため、添加して架橋がおこり始めるま でに成形する余裕があるからである。

【0018】上記特定有機金属化合物の具体例として は、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブ チルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラ (2-エチルヘキシル)チタネート、テトラメチルチタ ネート、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラア 40 セチルアセトネート、ポリチタンアセチルアセトネー ト、チタンエチルアセトアセテート、チタンオクタンジ オレート、チタンラクテート、チタントリエタノールア ミネート、ポリヒドロキシチタンステアレート等の有機 チタン化合物、ジルコニウムノルマルプロピレート、ジ ルコニウムノルマルブチレート、ジルコニウムテトラア セチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセト ネート、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジル コニウムモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムア セチルアセトネートピスエチルアセトアセトネート、ジ 分子量は、特に限定されないが、2000~500,0 50 ルコニウムアセテート、ジルコニウムトリブトキシステ

アレート等の有機ジルコニウム化合物、アルミニウムト リエトキシド、アルミニウムトリイソプロピレート、ア ルミニウムトリプチレート、アルミニウムアセチルアセ トネート、アルミニウム有機酸キレート等の有機アルミ ニウム化合物、テトライソプロピルシリケート、テトラ ノルマルブチルシリケート、ブチルシリケートダイマ ー、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ メチルシリケート、ケイ素アセチルアセトネート、ケイ 素テトラアセチルアセトネート、ポリケイ索アセチルア セトネート、ケイ素エチルアセトアセテート、ケイ素オ 10 クタンジオレート、ケイ素ラクテート、ケイ素トリエタ ノールアミネート、ポリヒドロキシケイ索ステアレー ト、ケイ素ノルマルプロビレート、ケイ素モノアセチル アセトネート、ケイ素ビスアセチルアセトネート、ケイ 素モノエチルアセトアセテート、ケイ素ビスエチルアセ トネート、ケイ素アセテート、ケイ素トリブトキシステ アレート等の有機ケイ素化合物等があげられる。

【0019】上記のポリカルボン酸系ポリマーと特定有 機金属化合物との重量比は、ポリカルボン酸系ポリマー /特定有機金属化合物=99.9/0.1~50/50 20 がよく、99/1~80/20が好ましい。特定有機会 属化合物が0.1重量%より少ないと、樹脂組成物の耐 水性が低くなる。一方、50重量%より高いと、塗工液 の粘度が高くなる傾向にあり、塗工できない場合があ る。

(

【0020】上記の2価以上の金属イオンとは、上記ポ リカルボン酸系ポリマーのカルボキシル基とイオン結合 を形成し、2価以上の正イオンを有するものである。と の金属イオンは、2価以上の正イオンを有するので、2 つ以上のカルボキシル基とイオン結合を形成することが 30 より、フィルムを基材に積層した積層体を製造する方 でき、上記カルボン酸系ポリマーに架橋部位を形成させ ることができる。

【0021】上記2価以上の金属イオンとしては、マグ ネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、 亜鉛イオン、銅イオン、コバルトイオン、ニッケルイオ ン、アルミニウムイオン、鉄イオン等があげられる。と の中でも、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バ リウムイオンが好適に用いられる。これらは、少なくと も1種が使用され、1種のみの使用であっても、2種以 上を併用してもよい。

【0022】上記2価の金属イオンは、アルカリ性水溶 液の状態で使用されるのがよい。この状態で使用する と、金属イオンとカルボキシル基の対イオンとの交換反 応が進み、イオン架橋部位が形成され、組成物が安定す る。とのアルカリ水溶液としては、金属塩の水酸化物等 の水溶液があげられ、アルコール等を含むアルコール性 水溶液を用いてもよい。具体的には、水酸化マグネシウ ム水溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水 溶液等が好適に用いられる。

【0023】上記のガスパリア性樹脂組成物は、ポリカ 50 体等、任意の形状を採用することができる。

ルボン酸系ポリマーに上記特定有機金属化合物を反応さ せ、次いで、2価以上の金属イオンのアルカリ性水溶液 を反応させることにより製造することができる。上記の 特定有機金属化合物との反応における反応条件は、上記 特定有機金属化合物の種類にもよるが、100~230 °Cで、1秒~60分間が好ましい。

【0024】また、上記の2価以上の金属イオンとの反 応は、ポリカルボン酸系ポリマーと上記特定有機金属化 合物との架橋反応物に上記の2価以上の金属イオンの水 溶液を塗布したり、上記架橋物を上記の2価以上の金属 イオンの水溶液に浸漬することによって行われる。この ときの反応条件は、10~120℃で、1秒~60分間 が好ましい。

【0025】上記のガスバリア性樹脂組成物の成形は、 ポリカルボン酸系ポリマーに特定有機金属化合物を混合 した段階までで行うのがよい。加熱してポリカルボン酸 系ポリマーと特定有機金属化合物との架橋反応を行って 架橋部位を形成させると、成形が困難となる場合が多い からである。

【0026】上記ポリカルボン酸系ポリマーと上記特定 有機金属化合物との混合液の調製は、各成分を水に溶解 させる方法、各成分の水溶液を混合する方法等が適用で きる。また、水以外にアルコール等の溶剤、水/アルコ ール等の混合溶媒を用いてもよい。

【0027】成形方法としては、上記混合液を、Tダイ 等から押し出して加熱することにより、膜状に成形して フィルムとする方法、上記混合液をガラス板やプラスチ ックフィルム等へ流延して膜状に成形する方法、上記混 合液を基材の少なくとも片面に塗工して加熱することに 法、上記混合液を基材の原料樹脂と共押出しながら加熱 することにより、フィルムを基材に積層した積層体を製 造する方法、上記のTダイ等から押し出し、加熱して得 られたフィルムを基材に接合することにより、フィルム を基材に積層した積層体を製造する方法等があげられ

【0028】得られたフィルム又は積層体の上記混合液 塗布層側に、2 価以上の金属イオンの水溶液を塗布した り、上記フィルム又は積層体を上記の2価以上の金属イ 40 オンの水溶液に浸漬して反応させることにより、2価以 上の金属イオンによる架橋部位を形成させ、ガスバリア 性を有するフィルム又は積層体が得られる。

【0029】上記基材としては、上記ガスバリア性樹脂 組成物を積層することにより積層体全体にガスバリア性 が付与されるものであれば特に限定されるものではな く、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、 ポリオレフィン系樹脂等の合成樹脂や、セロハン、紙等 のセルロース材料等があげられる。また、上記基材の形 状としては、フィルム状、シート状、各種容器等の成形

【0030】この発明においては、上記のボリカルボン 酸系ポリマーと特定有機金属化合物とを含む溶液中に、 水膨潤性のバーミキュライトやモンモリロナイト等の無 機平板状粒子を添加することができる。これを成形する ことによって、最終的なガスバリア性組成物の性能をさ らに高めることができる。

[0031]

(

【実施例】以下に実施例及び比較例をあげてこの発明を さらに具体的に説明する。まず、使用した物質、評価方 法、及びポリアクリル酸の部分中和物の調製法について 10 0%のポリアクリル酸部分中和物(以下、「PAA-N 示す。

(ポリカルボン酸系ポリマー)

- ・ポリアクリル酸:和光純薬工業(株)製、試薬一級、重 量平均分子量約25万(架橋剤)
- ・チタンラクテート:チタンラクテート-イソプロビル アルコール溶液 (松本製薬工業 (株) 製 TC-31
- ・酢酸ジルコニウム:酢酸ジルコニウム水溶液(松本製 薬工業(株)製 ZB-115)
- ビニルアルコール1000、完全ケン化型)(以下、 「PVA」と略する。)
- ・デンプン:溶性デンプン(キシダ化学(株)製;試
- ・炭酸ジルコニウムアンモニウム:炭酸ジルコニウムア ンモニウム溶液 (キシダ化学(株)製;試薬)

【0032】[酸素透過度]酸素透過試験器 (Mode rn Contorol社製; OX-TRAN2/2 0)により、対象のフィルムの23℃、相対湿度80% 透過度は、フィルムの厚みやガスバリア性樹脂組成物層 の厚み等によって変化するので、下記の式にしたがっ て、ガスバリア性樹脂組成物層 1 μ m あたりの酸素透過 度を算出した。

1/Ptota1 = 1/Psaple + 1/Pbase

上記式において、Ptotalは測定結果を、Ptollはガ スパリア性樹脂組成物層の酸素透過度を、Psasseは基材 フィルムの酸素透過度を示す。

【0033】[耐熱水性]80℃の温水中に、対象のフ 重量減少を測定した。その結果を、下記の基準で評価し た。

〇: 重量の残存率が100%

△: 重量の残存率が50%以上100%未満

×: 重量の残存率が50%未満

【0034】[外観]対象のフィルムの外観を下記の基 準で評価した。

〇:基材フィルムのみと比較して差なし

×:着色する

××:ガスバリア性樹脂組成物層が剥離・膨潤する 【0035】[ポリアクリル酸の部分中和物の調製]ポ リアクリル酸をイオン交換水に固形分5重量%となるよ うに溶解した。ボリアクリル酸のカルボキシル基に対し て、10モル%の水酸化ナトリウムを添加し、中和度1 a」と略する。)を調製した。

【0036】(実施例1~7)上記のPAA-Naの固 形分に対して表1に示す配合比となるようにPAA-N a水溶液に表1に記載の架橋剤を混合した。これらの湿 合水溶液を延伸ポリエステルフィルム (東洋紡績(株) 製: E5100、厚さ: 12 μm) のコロナ処理面に乾 燥後の塗膜厚みが1μmとなるように、メイヤーバーで 塗工した。80℃で2分間乾燥後、表1に記載の熱処理 温度で5分間、熱風乾燥機中で熱処理を行った。次い ・ポリビニルアルコール (和光純薬工業(株)製:ポリ 20 で、表1に示す金属イオン水酸化物(和光純薬工業(株) 製:試薬)の0.2重量%水溶液に30分間浸漬処理を 行い、イオン架橋を行った。その後、水洗して100℃ で2分間乾燥を行い、積層体フィルムを得た。得られた 積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、酸 素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。

【0037】(比較例1~5)上記のPAA-Naの固 形分に対して表1に示す配合比となるようにPAA-N a水溶液に表1に記載の架橋剤を混合した。これらの混 合水溶液を用いて実施例1と同様にして、熱処理、イオ の雰囲気下における酸素透過度を測定した。なお、酸素 30 ン架橋及び乾燥を行って積層体フィルムを得た。得られ た積層体フィルムを用いて、上記の方法にしたがって、 酸素透過度、耐熱水性、及び外観について評価した。 【0038】(比較例6)イオン架橋及びその後の操作

をしなかった以外は、実施例1と同様にして積層体フィ ルムを得た。得られた積層体フィルムを用いて、上記の 方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水性、及び外観に ついて評価した。

【0039】(比較例7)第1段目の架橋剤を添加せ ず、熱処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にし ィルムを30分間浸漬し、ガスパリア性樹脂組成物層の 40 て積層体フィルムを得た。得られた積層体フィルムを用 いて、上記の方法にしたがって、酸素透過度、耐熱水 性、及び外観について評価した。

[0040]

【表1】

ч	

		第1段目の架橋					第2段目 の架橋		物性	
		ホ"リカル木 木"リマー	ン酸系 中和度 (EMS)	架橋剌	配合比"	熱処理 温度 (°C)	金属付ン 水酸化物		耐熱 水性	外観
	1	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	Ca(OH) ₂	1.7	0	0
実施例	2	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	Mg(OH) ₂	1.7	0	0
	3	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	Ba(OH),	1.7	0	0
	4	PAA-Na	10	チタンラクテート	80/20	180	Ca(OH)₂	2.0	0	0
	5	PAA-Na	10	チタンラクテート	70/30	180	Ce(OH) ₂	2.1	Ó	0
	6	PAA-Na	10	チタンラクテート	60/40	180	Ce(OH) ₂	3.7	0	0
	7	PAA-Na	10	酢酸ジルコ ニウム	98/2	180	Ca(OH) ₂	2.4	0	0
	1	PAA-Na	10	PVA	70/30	180	Ca(OH),	6.0	Δ	×
	2	PAA-Na	10	テンプン	70/30	180	Ce(OH) ₂	11.4	Δ	0
比較例	3	PAA-Na	10	テンプン	95/5	180	Ce(OH)₂	30.5	Δ	0
	4	PAA-Na	10	チタンラクテート	40/60	180	-•3	-	-	_
	5	PAA-Na	10	炭酸ジルコニ ウムアンモニウム	98/2	180	13	-	-	-
	6	PAA-Na	10	チタンラクテート	98/2	180	なし	>200	0	0
	7	PAA-Na	10	なし	100/0	なし	Ca(OH) ₂	測定 不可	×	х×

- *1:配合比は、ポリカルボン酸系ポリマー/架橋飛の重量比を示す。
- *2:酸素透過度は、ガスパリア性樹脂組成物層の厚みの酸素透過度を示し、
- その単位は、「cc·1 µm/m²·1day·atm」である。
- +3: 塗工液調製時にゲル化して塗工不可

[0041]

【発明の効果】との発明にかかるガスバリア性樹脂組成 物及びこれから得られるフィルム又は積層体は、特定有 機金属化合物によってポリカルボン酸系ポリマーに架橋 部位を設けるので、得られる架橋されたポリカルボン酸 系ポリマーの耐熱水性を向上させることができる。

【0042】また、2価以上の金属イオンによってポリ カルボン酸系ポリマーに架橋部位を設けるので、耐熱水 30 た、特定有機金属化合物と2価以上の金属イオンによっ 性をより向上させることができると共に、高湿度下での ガスバリア性を向上させることができる。

*【0043】さらに、特定有機金属化合物の使用量を所 定範囲とするので、最終的に得られる樹脂組成物の外観 を損なうことなく高湿度下でのガスバリア性を高めるこ とができる。

【0044】さらにまた、特定有機金属化合物を用いる ことで反応条件をエステル化反応に比べて温和な条件で 行うことができ、生産性を向上させることができる。ま て架橋させるので、生産性の向上と共に、耐熱水性とガ スパリア性をさらに向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.'

識別記号

FI

ターマコード(参考)

C 0 8 K 5/05

5/56

C08K 5/05 5/56

(72)発明者 坂田 進

大阪市福島区大開4丁目1番186号 レン ゴー株式会社中央研究所内

(72)発明者 藤田 真夫

大阪市福島区大開4丁目1番186号 レン ゴー株式会社中央研究所内

F ターム(参考) 4F006 AA02 AA12 AA35 AA38 AB24 AB67 AB73 BA05 CA07 DA04 EA01 EA05

4F070 AA29 AB01 AB14 AC36 AC52 AC67 GA01 GA03 GA06 GB02 GC02 GC09

4F100 AA02A AA02C AH06A AH06C
AH08A AH08C AJ04B AK03B
AK25A AK25C AK41 AK41B
AK46B AK62B AK66B AT00A
AT00B AT00C BA01 BA02
BA03 BA06 BA10A BA10C
BA15 CA02A CA02C EH46
EH46A EH46C EJ55 GB15
GB23 JB07 JD02A JD02C
JD03 JJ03 JL02 JN28 YY00A
YY00C

4J002 BG011 DE067 EC076 EG016 EX036 EZ006 FD146 FD147